



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  B01J 35/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/51345</b>  (43) Date de publication internationale: 14 octobre 1999 (14.10.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00748</p> <p>(22) Date de dépôt international: 31 mars 1999 (31.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/04401 3 avril 1998 (03.04.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): AHLSTROM PAPER GROUP RESEARCH AND COMPETENCE CENTER [FR/FR]; Z.I. de l'Abbaye, Impasse Louis Champin, F-38280 Pont Evêque (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): ESCAFFRE, Pascale [FR/FR]; Chemin des Croix, F-38160 La Côte Saint André (FR). GIRARD, Pierre [FR/FR]; L'Orangerie, 7, chemin du Rozat, F-38330 Saint Ismier (FR). DUSSAUD, Joseph [FR/FR]; 40, Montée Charlemagne, F-38200 Vienne (FR). BOUVIER, Léonie [FR/FR]; Les Granges, F-38440 Beauvoir de Marc (FR).</p> <p>(74) Mandataires: VUILLERMOZ, Bruno etc.; Cabinet Laurent &amp; Charras, 20, rue Louis Chirpaz, Boîte postale 32, F-69131 Ecully (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: PHOTOCATALYTIC COMPOSITION</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION PHOTOCATALYTIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a photocatalytic composition comprising at least a photocatalyst agent and at least an inorganic binding agent, characterised in that the inorganic binding agent comprises an aqueous colloidal silica dioxide (<math>\text{SiO}_2</math>) dispersion, said aqueous colloidal silica dioxide dispersion comprising particles capable of being bound to one another after coating the photocatalyst agent.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composition photocatalytique comprenant au moins un agent photocatalyseur et au moins un liant inorganique, caractérisée en ce que le liant inorganique comprend une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice (<math>\text{SiO}_2</math>), ladite dispersion colloïdale aqueuse du dioxyde de silice comprenant des particules de silice aptes à se lier entre elles après avoir enrobé l'agent photocatalyseur.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

## COMPOSITION PHOTOCATALYTIQUE.

L'invention concerne une nouvelle composition photocatalytique, son procédé de fabrication et son utilisation.

5

Elle se rapporte également à un média filtrant recouvert de cette composition photocatalytique, de même que son procédé de fabrication et son utilisation.

Dans la suite de la description et dans les revendications, par « agent photocatalyseur », on désigne un agent apte à détruire les différents polluants organiques présents dans l'air ou dans l'eau et ce, par réaction photochimique provoquée par l'irradiation des rayons ultra-violet (UV). Cette réaction chimique est largement connue sous le terme de photocatalyse et mise en œuvre pour le traitement de l'air ou de l'eau.

15

Schématiquement, la réaction photocatalytique est initiée en activant un solide semi-conducteur par des rayonnements UV à une longueur d'onde inférieure à 380 nanomètres, provoquant des changements électroniques au sein du semi-conducteur et conduisant, en présence d'air ou d'eau, à la création de radicaux oxygénés à la surface du semi-conducteur. Ces radicaux attaquent les composés organiques adsorbés sur le semi-conducteur, et, par succession de réactions chimiques impliquant l'oxygène de l'air ou de l'eau, dégradent les composés organiques jusqu'à ce que le carbone des chaînes carbonées soit complètement transformé en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ).

25

La réaction photocatalytique est susceptible de transformer par le processus ci-dessous décrit un grand nombre de polluants de l'air, et notamment les  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ , les alcènes en  $\text{C}_2\text{-C}_4$  chlorés ou non, le chlorométhane, l'iso-octane, le benzène, le toluène, le xylène, l'isopropylbenzène, les alcools aliphatiques saturés en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , le méthylmercaptan, le chlorophénol, le nitrophénol, le méthyltertiobutyléther, le diméthoxyméthane, les aldéhydes en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , l'acétone, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide 2-méthylpropanoïque, le chlorure de dichloroacétyl, le diméthylformamide, le triméthylamine, l'acetonitrile, et la pyridine.

35

En pratique, on utilise en tant que solide semi-conducteur, c'est à dire en tant qu'agent photocatalyseur, du dioxyde de titane  $TiO_2$  anatase lequel, activé par la lumière U.V., se trouve modifié électroniquement de sorte à conduire à la formation de radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  et d'oxygène  $O^\bullet$  aptes à attaquer les 5 composés organiques adsorbés sur le  $TiO_2$  en le dégradant jusqu'à ce que le carbone organique soit complètement transformé en dioxyde de carbone.

Toutefois, il est possible de mettre en œuvre d'autres agents photocatalyseurs tels que par exemple, ceux choisis dans le groupe des oxydes métalliques, des 10 oxydes alcalino terreux, des oxydes d'actinide et des oxydes de terres rares.

Pour le traitement de l'air et des effluents liquides, il est nécessaire de fixer les compositions photocatalytiques au moyen d'agents liants sur des supports, notamment des supports fibreux ou des supports de fibres de verre. Dans la suite de 15 la description et dans les revendications, on désigne cette association « support-composition photocatalytique » par le terme « média filtrant ».

On a longtemps proposé en tant qu'agent liant, d'utiliser des molécules organiques du type acétate de polyvinyle, alcool polyvinylique....

20

On a rapidement constaté que cette mise en œuvre ne pouvait être satisfaisante dans la mesure où les chaînes carbonées du liant étaient également soumises au processus de photocatalyse donc dégradées, de sorte que la durée de vie de la composition s'en trouvait limitée.

25

Pour résoudre ce problème, on a proposé diverses techniques consistant à éliminer le carbone du liant par calcination, notamment la technique de fixation du catalyseur par « Previously Made Titanium Powder (PMTP) » ou encore « Chemical Vapor Deposition (CVD) », décrites notamment dans la revue 30 « CATALYSIS TODAY », vol ; 39 No 3page 221 et 222.

Toutefois, ce type de technique présente un certain nombre d'inconvénients, comme celui d'augmenter la durée et le coût de préparation de la composition. En outre et surtout, la calcination, effectuée à des températures de l'ordre de 1700°C, 35 entraîne la formation de poudre qui rend la composition difficile à utiliser.

Pour résoudre ce problème, on a proposé dans le document FR-A-2 749 777, de remplacer le liant organique par un liant inorganique consistant en un polymère inorganique aluminosilicate de type imogolite.

5 La composition photocatalytique décrite dans ce document se présente sous forme d'un gel d'aluminosilicate auquel on ajoute une solution colloïdale d'agent photocatalyseur. Le temps de préparation du gel d'aluminosilicate est de l'ordre de plusieurs jours et nécessite une multitude d'étapes relativement compliquées. On obtient un gel thixotropique transparent au rayonnement solaire, nécessitant d'être  
10 fluidifié par agitation pour permettre une enduction régulière sur un support.

Plus précisément, pour fabriquer un média filtrant, le gel obtenu est appliqué sur un support puis séché selon une technique non précisée. Les différents essais montrent qu'on obtient une destruction des polluants de l'ordre de seulement 12 ou  
15 26% en fonction de la source lumineuse mise en œuvre (voir exemple 3).

Même si la composition photocatalytique décrite dans ce document présente l'avantage de pouvoir être enduite sur un support en une seule couche, non seulement la préparation de la composition est très compliquée mais elle conduit en  
20 outre à des résultats insuffisants.

Pour résoudre ce problème, on a proposé dans les documents JP-A-09/171801 et WO-A-97/00134, d'enduire la composition photocatalytique en tant que telle sur un support, par l'intermédiaire d'une couche adhésive. La couche adhésive est  
25 constituée d'une résine qui peut comprendre, dans certains modes de réalisation, de 5 à 40% en poids de silice colloïdale.

En d'autres termes, cette solution présente l'inconvénient d'une part, d'augmenter le nombre d'étapes nécessaire à la fabrication d'un média filtrant  
30 (enduction de deux couches successives sur le support), et d'autre part, de mettre en oeuvre des résines, par définitions organiques, susceptibles d'être consommées lors du processus de photocatalyse.

L'un des problèmes que se propose de résoudre l'invention est celui de  
35 fournir une composition photocatalytique simple à préparer à partir de constituants

disponibles commercialement, et susceptible d'être enduite directement sur un support.

Un autre problème que se propose de résoudre l'invention est d'améliorer la 5 capacité d'adsorption et l'efficacité photocatalytique, c'est à dire le rendement de l'agent photocatalyseur.

Pour résoudre le problème de fournir une composition simple à mettre en œuvre et susceptible d'être appliquée sur un support en une seule couche, 10 l'invention propose une composition photocatalytique comprenant au moins un agent photocatalyseur et un agent liant inorganique, caractérisée en ce que l'agent liant inorganique comprend une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ), ladite dispersion colloïdale aqueuse du dioxyde de silice comprenant des particules de silice aptes à se lier entre elles après avoir enrobé l'agent 15 photocatalyseur.

Par « dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ) », on désigne une dispersion de particules de silice amorphe, de surface spécifique élevée chargée négativement dans de l'eau. En pratique, la surface spécifique des 20 particules de silice est supérieure à  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , avantageusement  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  pour une granulométrie des particules comprise entre 25 et 30 nanomètres. De même, elle est supérieure à  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , avantageusement  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  pour une granulométrie des particules comprise entre 4 et 6 nanomètres. Les particules de silice présentent à 25 leur surface des groupes OH et des ions  $\text{OH}^-$  qui forment une double couche électrique conférant ainsi auxdites particules des propriétés autoliantes. Comme déjà dit, les particules de silice sont aptes à se lier entre elles après avoir enrobé les particules d'agents photocatalyseurs.

Pour résoudre le problème de l'amélioration de la capacité d'adsorption et de 30 l'efficacité photocatalytique de la composition, l'agent liant est exclusivement constitué d'une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ).

Il est en effet apparu de façon tout à fait surprenante que l'utilisation d'une dispersion colloïdale aqueuse de  $\text{SiO}_2$  du type de celle décrite ci-avant permet 35 d'améliorer fortement le taux d'adsorption des substances polluantes sur l'agent

photocatalyseur ainsi que le rendement de la photocatalyse, ceci étant probablement dû aux propriétés autoliantes des particules de SiO<sub>2</sub>.

Selon une première caractéristique de l'invention, les particules de SiO<sub>2</sub> 5 représentent de 20 à 50 % en poids de la dispersion aqueuse colloïdale, avantageusement 48 % en poids.

Pour une concentration inférieure à 20 %, l'agent photocatalyseur est moins résistant aux frottements et se transforme en poudre.

10

Pour une concentration supérieure à 50 %, l'agent photocatalyseur perd de son activité.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les particules de dioxyde de 15 silice formant la dispersion aqueuse ont un diamètre compris entre 10 et 50 nanomètres, avantageusement entre 20 et 30 nanomètres.

Avantageusement, on utilise en tant qu'agent photocatalyseur, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) anatase seul.

20

Toutefois, l'agent photocatalyseur peut également résulter d'un mélange de plusieurs agents tels que TiO<sub>2</sub>, oxyde de cérium etc...

Pour améliorer l'efficacité photocatalytique, les particules de dioxyde de 25 titane (TiO<sub>2</sub>) ont un diamètre compris entre 10 et 30 nanomètres.

De même, pour obtenir une efficacité d'adsorption optimale, la composition photocatalytique comprend de 10 à 60 parties (en sec) de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice, le complément à 100 parties étant constitué de TiO<sub>2</sub> 30 anatase.

Avantageusement, la composition photocatalytique comprend 50 parties de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice et 50 parties de dioxyde de titane anatase.

35

Selon une autre forme de réalisation de l'invention, afin d'empêcher le développement de micro-organismes et de moisissures nuisibles contenus dans l'air ambiant, la composition photocatalytique comprend en outre des zéolites modifiées avec des ions métalliques.

5

Par « zéolite », on désigne un groupe d'aluminosilicates naturels hydratés des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

En pratique, les ions métalliques sont choisis dans le groupe comprenant 10 l'argent, le cuivre et le zinc et sont utilisés à raison de 1 à 3%. Avantageusement, la zéolite est modifiée avec 1,5% d'ions argent.

On a en effet constaté que ce type de composition permettait d'accélérer la destruction des micro-organismes et des moisissures contenues dans l'air ambiant 15 tout en détruisant les polluants organiques à l'origine de certaines odeurs, en combinant les propriétés des zéolites modifiées celles de la photocatalyse décrite ci-avant.

Selon une forme avantageuse de réalisation de l'invention, la composition 20 photocatalytique est constituée de (en poids) :

- 30 à 50%, avantageusement 47% de SiO<sub>2</sub>
- 30 à 50%, avantageusement 47% de TiO<sub>2</sub> anatase
- 2 à 10% avantageusement 6% de zéolite à 2% d'argent

25 Selon une autre forme de réalisation de l'invention, afin d'adsorber les molécules organiques présentes dans les pics de pollution, la composition photocatalytique comprend en outre du charbon actif.

De façon connue, le charbon actif se présente sous forme de fibres ou de 30 grains présentant une surface spécifique élevée et permettant ainsi d'adsorber les molécules organiques.

De la sorte, la composition photocatalytique en incluant du charbon actif, agira sur l'air ambiant en deux temps :

35     v tout d'abord, adsorption des agents polluants présents dans les pics de pollution sur le charbon actif ;

υ ensuite, photocatalyse dégradant le polluant contenu dans le charbon actif, permettant ainsi la régénération dudit charbon actif.

En d'autres termes, la durée de vie de cette composition sera fortement  
5 augmentée par rapport à la durée de vie du charbon actif seul.

Selon une forme avantageuse de ce mode de réalisation, la composition photocatalytique est constituée de (en poids) :

- 10 υ 10 à 40 %, avantageusement 25 % de TiO<sub>2</sub> anatase,  
υ 10 à 40 %, avantageusement 25 % de charbon actif,  
υ 40 à 60 %, avantageusement 50 % de SiO<sub>2</sub>.

L'invention se rapporte également au procédé de fabrication de la composition photocatalytique selon lequel sous agitation, on introduit l'agent 15 photocatalyseur et le cas échéant les zéolites modifiées avec des ions métalliques et/ou du charbon actif dans la suspension aqueuse colloïdale de silice jusqu'à obtention d'une suspension homogène pouvant être appliquée directement sur un support.

20 L'invention se rapporte donc aussi à l'utilisation de la composition photocatalytique sous forme de peinture.

L'invention concerne également un média filtrant. Comme déjà dit, par « média filtrant », on désigne l'association support - composition photocatalytique.  
25 De façon connue, un média filtrant peut être composé d'un ou plusieurs supports traités.

Ainsi, la composition photocatalytique de l'invention peut être déposée sur au moins une des faces d'un support. On a en effet constaté que grâce à leurs propriétés autoliantes, les particules de SiO<sub>2</sub> non seulement se liaient entre elles tout en enrobant les particules de TiO<sub>2</sub>, mais se liaient également au support. En outre et surtout, on observe une forte augmentation du rendement de la photocatalyse, ceci étant probablement dû à la structure particulière des particules de SiO<sub>2</sub>, qui permet de conserver une porosité élevée et une forte surface 35 spécifique de la couche après séchage.

Contrairement au dépôt d'une composition transparente au rayons UV décrite dans le document FR-A-2 749 777, le dépôt réalisé avec la composition de l'invention est opaque aux rayons UV tout en gardant une efficacité optimale, 5 propriété qui peut être mise en oeuvre dans des domaines d'application du type affiches, banderoles, papiers tentures.

Par ailleurs, on peut avoir recours à plusieurs types de supports tels que fibres de verre, support non tissé et ce, de façon non limitative.

10

Dans une autre forme de réalisation, le support se présente sous forme d'un panneau acoustique.

15 Par « panneau acoustique », on désigne notamment les dalles constitutives des doubles plafonds.

En pratique, la dalle est enduite de la composition photocatalytique.

La convection naturelle produit un mouvement d'air froid du bas de la pièce 20 qui, tout en se réchauffant, monte vers le haut de la pièce pour ainsi rentrer au contact des dalles constitutives des plafonds qui, sous l'action de la lumière incandescente ou du jour, déclenchent une réaction photocatalytique conduisant à la destruction des gaz.

25 Le support peut également être un support fibreux organique de type papier. On a en effet constaté que l'utilisation d'une dispersion colloïdale aqueuse de SiO<sub>2</sub> permettait d'enrober les fibres organiques du support, de sorte que ledit support ne soit pas soumis à la réaction de photocatalyse et donc détérioré au fil du temps.

30 L'utilisation de la dispersion colloïdale de SiO<sub>2</sub> sur ce type de support permet donc d'augmenter la durée de vie du média filtrant.

Selon une forme de réalisation avantageuse de l'invention, une seule face du support du média filtrant est enduite de la composition photocatalytique de 35 l'invention, l'autre face étant enduite d'une seconde composition apte à détruire les odeurs comprenant un dérivé de l'acide undécylénique.

Avantageusement, le dérivé de l'acide undécylénique est l'undécylénate de sodium ou encore de méthyl ou d'éthyl, et ce de façon non limitative.

5 Afin de détruire les insectes de type acariens, ladite seconde composition comprend également du dioctyl sulfosuccinate.

On a en effet constaté que ce type de composition permettait de combiner et de potentialiser plusieurs actions différentes à savoir :

- 10 • celle du dérivé d'acide undécylénique qui assure la destruction des odeurs, notamment du type amines, dérivés soufrés etc...
- celle du dioctyl sulfosuccinate qui agit en détruisant la kératine des acariens.

15 En pratique, ladite seconde composition contient (en poids sec) :

- de 80 à 98%, avantageusement 96% d'undécylénate de sodium,
- de 2 à 20%, avantageusement 4% de dioctylsulfosuccinate

Dans une variante, outre un support enduit de la composition  
20 photocatalytique, le média filtrant comprend un préfiltre sous forme d'un support enduit d'une composition apte à détruire les odeurs et les insectes de type acariens comprenant un dérivé d'acide undécylénique et de dioctyl sulfosuccinate.

L'invention concerne également le procédé de fabrication d'un média filtrant  
25 comprenant un support sur lequel on enduit la composition photocatalytique de l'invention à raison de 5 à 40 g/m<sup>2</sup>, avantageusement 20g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.

Pour une valeur inférieure à 5 g/m<sup>2</sup>, la réaction de photocatalyse est réduite compte tenu de la trop faible épaisseur de la couche de la composition  
30 photocatalytique sur le support.

Pour une valeur supérieure à 40 g/m<sup>2</sup>, on n'observe pas d'augmentation du rendement photocatalytique.

Dans la forme de réalisation selon laquelle le média filtrant présente une face de support ou un préfiltre enduite d'une composition à base d'acide undécylénique et de sulfosuccinate, cette enduction est effectuée à raison de 2 g/m<sup>2</sup>.

5 En outre, le procédé de fabrication du média filtrant de l'invention présente l'avantage de pouvoir être réalisé en continu, l'enduction pouvant être effectuée notamment par size press, ou tout autre procédé d'imprégnation ou d'enduction traditionnelle, ce qui rend le procédé très simple par rapport à l'art antérieur.

10 Dans le cas de papiers tentures ou encore de panneaux acoustiques, la composition de l'invention peut se présenter sous forme d'une peinture à appliquer directement sur le support.

15 Ces médias filtrants peuvent donc utilisés pour le traitement et l'épuration de l'air, mais également pour le traitement d'effluents liquides.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation suivants à l'appui de la figure 1 annexée, laquelle représente le rendement réactionnel de la composition photocatalytique, objet de l'invention.

20

### Exemple 1

L'expérience suivante montre l'amélioration de la capacité d'adsorption et du rendement photocatalytique de la composition photocatalytique de l'invention par comparaison avec un média filtrant de l'art antérieur.

25

Le test consiste à immerger un disque support enduit d'une composition photocatalytique dans une solution d'alcool isopropylique, puis de soumettre le disque à l'action des rayons ultra-violets de longueur d'onde inférieure à 380 nanomètres, pendant 90 minutes. Sous l'effet des rayons UV, une partie de l'alcool 30 isopropylique est transformée en acétone et révèle ainsi l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane.

Le disque est constitué d'un support fibreux enduit d'une composition photocatalytique constituée de :

- 35 • 50 parties de liants  
• 50 parties de TiO<sub>2</sub>.

Les exemples 1, 2, 3, 4 sont réalisés avec divers types de TiO<sub>2</sub> enduits sur le disque de surface égale à 18 cm<sup>2</sup>, à raison de 4,5 à 17 g/m<sup>2</sup>. Le liant inorganique utilisé est une dispersion colloïdale de SiO<sub>2</sub> commercialisée par NISSAN sous la 5 marque « SNOWTEX 50 ».

L'exemple 5 met en œuvre un média filtrant commercialisé par MATRIX dans lequel la liaison du TiO<sub>2</sub> avec le support est réalisé par calcination de l'agent liant. Les analyses sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

10

Les résultats figurent dans le tableau suivant :

**TABLEAU 1**

	<b>Exemple 1</b> TiO <sub>2</sub> DT51 <sup>1</sup> 16 g/m <sup>2</sup>	<b>Exemple 2</b> TiO <sub>2</sub> REF2 <sup>2</sup> 17 g/m <sup>2</sup>	<b>Exemple 3</b> TiO <sub>2</sub> REF2 4,5 g/m <sup>2</sup>	<b>Exemple 4</b> TiO <sub>2</sub> P-25 <sup>3</sup> 12,5 g/m <sup>2</sup>	<b>Exemple 5</b> Média filtrant Art antérieur <sup>4</sup> 2,88 g/m <sup>2</sup>
<b>Quantité d'acétone formée/μmol</b>	<b>46</b>	<b>69</b>	<b>50</b>	<b>71</b>	<b>26,5</b>

15

1 : DT 51® : TiO<sub>2</sub> commercialisé par RHODIA

2 : REF2 : TiO<sub>2</sub> de surface spécifique égale à 75 m<sup>2</sup>/g

3 : commercialisé par DEGUSSA

20

4 : commercialisé par MATRIX

On constate que le dernier disque engendre la formation d'une quantité d'acétone très faible par rapport à la composition photocatalytique de l'invention.

On constate également qu'un dépôt de TiO<sub>2</sub> compris entre 4,5 g/m<sup>2</sup> et 12,5 g/m<sup>2</sup> 25 (exemples 3 et 4), permet d'obtenir une bonne efficacité photocatalytique.

**Exemple 2**

On a calculé le rendement réactionnel de diverses compositions selon  
 5 l'invention enduites sur un support du type non tissé (référence 1045) fabriqué par  
 AHLSTROM LYSTIL et perforé par le procédé PERFOJET de façon à améliorer  
 les débits traversants (faible perte de charge). Le polluant mis en œuvre est  
 l'isobutane.

10 La composition contient deux types de TiO<sub>2</sub> différents de surface spécifique  
 respectivement égale à 250 m<sup>2</sup>/g (désigné REF 1) et 75 m<sup>2</sup>/g (REF 2).

Sur le tableau suivant, on a représenté l'ensemble des paramètres essentiels,  
 à savoir les proportions de chacun des constituants, la surface irradiée, la durée  
 15 d'irradiation et le rendement réactionnel moyen, et le dépôt 10 ou 20 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>  
 (REF 1 ou REF 2).

**TABLEAU 2**

20

	Liant*/TiO <sub>2</sub> en partie en sec	Surface cm <sup>2</sup>	Durée d'irradiation h	Rendement réactionnel % moyenne
IA REF 1 10 g/m <sup>2</sup>	20/80	64,5	6	
		65,8	6	
		65,8	6	
IB REF 2 10 g/m <sup>2</sup>	20/80	67,4	6	
		67,5	6	
		65,7	6	
IC REF 2 20 g/m <sup>2</sup>	20/80	65,2	6	
		65,4	6	
		65,7	6	
2A REF 1 10 g/m <sup>2</sup>	50/50	64,5	6	
		64,8	6	
		68,2	6	
2A' REF 1 10 g/m <sup>2</sup>	50/50	67,8	5	
		67,8	5	
		67,8	5	
2B REF 2 10 g/m <sup>2</sup>	50/50	66,2	6	
		65,1	6	
		65,1	6	

2B'		67,8	5		
REF 2	50/50	67,8	5		64,75
10 g/m <sup>2</sup>		67,8	5		
2C		66,2	6		
REF 2	50/50	66,2	6		81,53
20 g/m <sup>2</sup>		66,4	6		
3B		67,2	6		
REF 2	50/50	67,2	6		84,03
10 g/m <sup>2</sup>		67,2	6		
4B		66,9	6		
REF 2	50/50	64,8	6		2,95
10 g/m <sup>2</sup>		66,9	6		
			sans C4H10		

\*Snowtex 50 commercialisé par NISSAN.

5 On constate que les meilleurs rendements réactionnels sont obtenus avec des compositions de l'invention contenant 50 parties de la dispersion aqueuse colloïdale ( $\text{SiO}_2$ ) de silice et 50 parties de dioxyde de titane REF 2.

On remarque également que des dépôts de 10g/m<sup>2</sup> de  $\text{TiO}_2$  engendrent des 10 rendements réactionnels supérieurs à des dépôts de 20 g/m<sup>2</sup>, toutes autres conditions étant identiques, ce qui conduit à réduire le coût des médias filtrants.

Lorsque l'essai est réalisé sans le polluant organique isobutane, le rendement photocatalytique est pratiquement nul, ce qui est logique. On peut 15 estimer que la faible valeur obtenue dans ce cas (2,95 %) correspond à la décomposition de matières organiques parasites. Les chiffres du tableau sont donc significatifs à 3 % près.

Sur la figure 1 annexée, on a représenté le rendement réactionnel obtenu 20 pour les compositions photocatalytiques enduites à raison de 10 g/m<sup>2</sup> de  $\text{TiO}_2$ , soit les exemples 1A, 1B, 2A, 2A', 2B, 2B', 3B et 4B.

**Exemple 3**

On a évalué dans cet exemple l'efficacité de la composition photocatalytique de l'invention incluant du charbon actif.

5 Pour ce faire, on enduit une composition photocatalytique sur un support de type non tissé (référence 1045) fabriqué par AHLSTROM LYSTIL, et perforé par le procédé PERFOJET.

La composition photocatalytique est constituée de :

- 10
  - υ 25 % de TiO<sub>2</sub> de surface spécifique égale à 250 m<sup>2</sup>/g
  - υ 25 % de charbon actif de surface spécifique égale à 900 m<sup>2</sup>/g et commercialisé par CECA
  - υ 50 % en poids de SiO<sub>2</sub> (Snowtex 50).

15     Le média est irradié par du méthanol à un débit de 3,4 ml/min, la teneur en polluant étant égale à 281 ppm, avec ou sans phase de saturation à l'obscurité.

Les résultats obtenus à l'équilibre sous UV sont identiques que le média ait été saturé ou non.

20

On obtient :

- 25
  - υ une quantité de méthanol égale à 22,3 micromoles par heure et par gramme ;
  - υ une quantité de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) égale à 8,65 micromoles par heure et par gramme.

Le pourcentage de minéralisation, c'est-à-dire de transformation de l'agent polluant en CO<sub>2</sub> est de 30 %.

30     Le bilan en carbone, résultant de la dégradation du méthanol en sous-produit volatile, est égal à 56 %.

35     Les avantages de l'invention ressortent bien de la description. On notera en particulier, la forte capacité d'adsorption et l'efficacité remarquable du TiO<sub>2</sub> lorsqu'il est en mélange avec une dispersion aqueuse colloïdale de silice.

On notera également la simplification du procédé de fabrication du média filtrant en faisant appel notamment à des techniques d'imprégnation ou d'enduction en continu, notamment par Size-press.

16  
**REVENDICATIONS**

1/ Composition photocatalytique comprenant au moins un agent photocatalyseur et au moins un liant inorganique, caractérisée en ce que le liant inorganique comprend une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ), ladite dispersion colloïdale aqueuse du dioxyde de silice comprenant des particules de silice aptes à se lier entre elles après avoir enrobé l'agent photocatalyseur.

10 2/ Composition photocatalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent liant est exclusivement constitué d'une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ).

15 3/ Composition photocatalytique selon la revendication 2, caractérisée en ce que les particules de  $\text{SiO}_2$  représentent de 20 à 50 % en poids de la dispersion aqueuse colloïdale.

20 4/ Composition photocatalytique selon la revendication 3, caractérisée en ce que le diamètre des particules de dioxyde de silice est compris entre 10 et 40 nanomètres.

5/ Composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'agent photocatalyseur est le  $\text{TiO}_2$  anatase.

25 6/ Composition photocatalytique selon la revendication 5, caractérisée en ce que le diamètre des particules de  $\text{TiO}_2$  est compris entre 30 et 50 nanomètres.

30 7/ Composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend de 10 à 60 parties (en sec) de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice, le complément à 100 parties étant constitué du  $\text{TiO}_2$ .

35 8/ Composition photocatalytique selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend 50 parties de dioxyde de titane et 50 parties de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice.

9/ Composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des zéolites modifiées avec des ions métalliques aptes à empêcher le développement de micro-organismes et de moisissures nuisibles.

5

10/ Composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du charbon actif.

11/ Procédé pour la fabrication d'une composition photocatalytique selon 10 l'une des revendication 1 à 8, caractérisé en ce que sous agitation, on mélange l'agent photocatalyseur dans le liant inorganique jusqu'à obtention d'une suspension homogène.

12/ Procédé pour la fabrication d'une composition photocatalytique selon la 15 revendication 9, caractérisé en ce que sous agitation, on mélange l'agent photocatalyseur et les zéolites modifiées avec des ions métalliques dans le liant inorganique jusqu'à obtention d'une suspension homogène.

13/ Procédé pour la fabrication d'une composition photocatalytique selon la 20 revendication 10, caractérisé en ce que sous agitation, on mélange l'agent photocatalyseur et le charbon actif jusqu'à obtention d'une suspension homogène.

14/ Utilisation de la composition photocatalytique objet d'une des revendications 1 à 10 sous forme de peinture.

25

15/ Média filtrant comprenant un support enduit sur au moins une de ses faces d'une couche de la composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 10.

30 16/ Média filtrant selon la revendication 14, caractérisé en ce que le support est un support fibreux.

17/ Média filtrant selon la revendication 16, caractérisé en ce que le support est un panneau acoustique.

35

18/ Média filtrant selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que lorsque l'une des faces du support est enduite de ladite composition photocatalytique, l'autre face du support est enduite d'une seconde composition apte à détruire les odeurs comprenant un dérivé de l'acide undécylénique.

5

19/ Média filtrant selon la revendication 18, caractérisé en ce que ladite seconde composition comprend en outre du dioctyl sulfosuccinate apte à détruire les insectes de type acariens.

10

20/ Média filtrant selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un préfiltre sous forme d'un support enduit de ladite seconde composition apte à détruire les odeurs comprenant un dérivé d'acide undécylénique.

15

21/ Média filtrant selon la revendication 20, caractérisé en ce que ladite seconde composition comprend en outre du dioctyl sulfosuccinate apte à détruire les insectes de type acariens.

20

22/ Procédé pour la fabrication d'un média filtrant selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce qu'on enduit le support de la composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 9 à raison de 5 à 40 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.

25

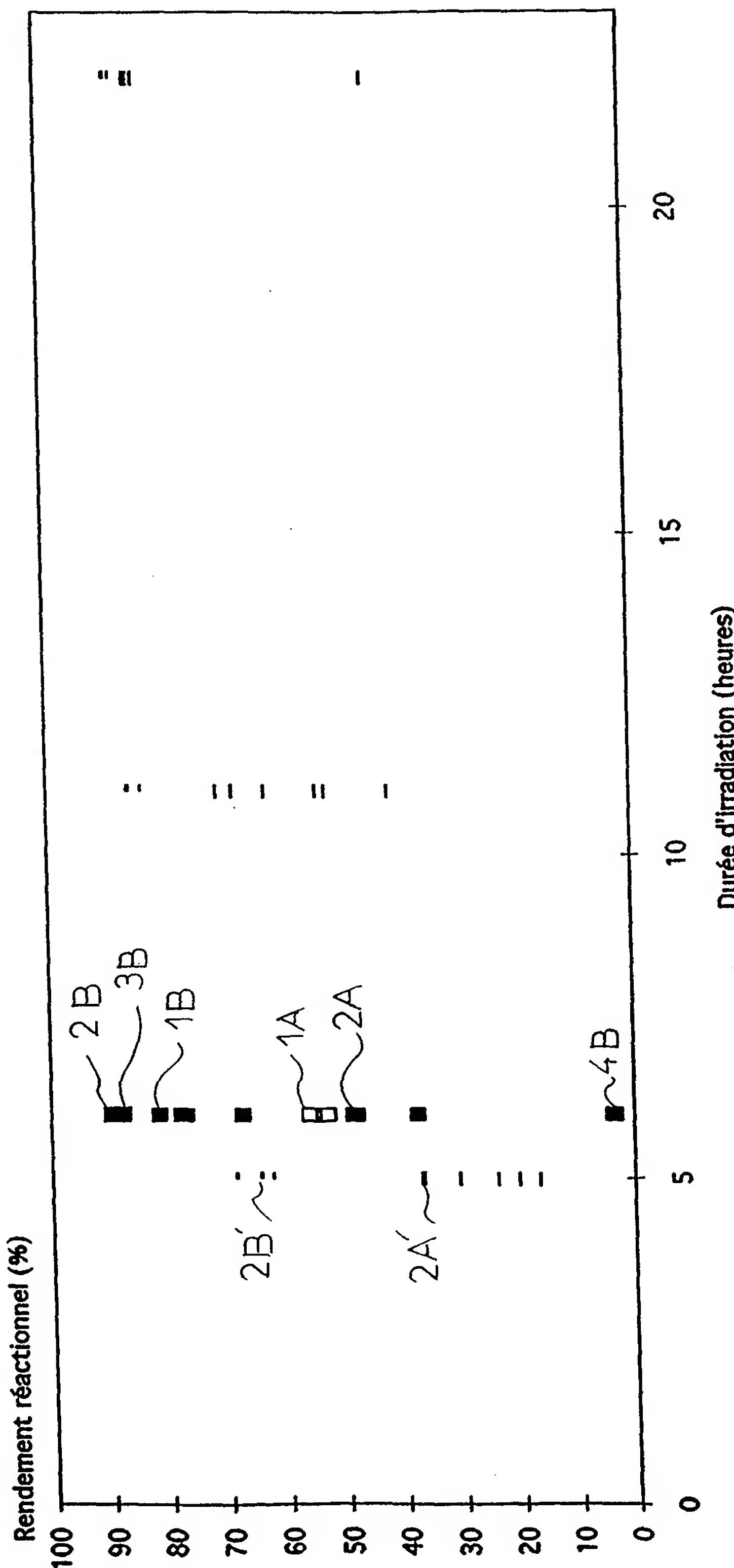
23/ Procédé pour la fabrication d'un média filtrant selon l'une des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que ladite seconde composition est enduite à raison de 2g/m<sup>2</sup> sur le support.

30

24/ Utilisation d'un média filtrant selon l'une des revendications 15 à 21, pour le traitement de l'air.

25/ Utilisation d'un média filtrant selon l'une des revendications 15 à 21, pour le traitement d'effluents liquides.

1 / 1

FIG 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00748

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 B01J35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 9736            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A85, AN 97-391022            XP002088212            &amp; JP 09 171801 A (NIPPON SODA CO)            , 30 June 1997            see abstract</p> <p>---</p>	1, 12, 20
A	<p>WO 97 00134 A (NIPPON SODA CO ;KIMURA            NOBUO (JP); ABE SHINJI (JP); YOSHIMOTO            TETS) 3 January 1997            * abstract:*</p> <p>---</p>	1
A	<p>EP 0 737 513 A (KANAGAWA ACADEMY OF            SCIENCE AN ;FUJISHIMA AKIRA (JP);            HASHIMOTO KA) 16 October 1996</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 1999

Date of mailing of the international search report

21/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/FR 99/00748

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9750 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 97-544511 XP002088214 & JP 09 262483 A (TOSHIBA LIGHTECH KK) , 7 October 1997 see abstract -----	4
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 96-502934 XP002088215 & JP 08 259891 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 8 October 1996 see abstract -----	11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9700134 A	03-01-1997	JP 9310039 A		02-12-1997
EP 0737513 A	16-10-1996	CN 1139885 A WO 9613327 A		08-01-1997 09-05-1996

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

#### **Der e Internationale No**

PCT/FR 99/00748

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

#### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9736  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A85, AN 97-391022  XP002088212  &amp; JP 09 171801 A (NIPPON SODA CO)  , 30 juin 1997  voir abrégé</p> <p>----</p>	1, 12, 20
A	<p>WO 97 00134 A (NIPPON SODA CO ; KIMURA  NOBUO (JP); ABE SHINJI (JP); YOSHIMOTO  TETS) 3 janvier 1997  *abrégé*</p> <p>----</p>	1
A	<p>EP 0 737 513 A (KANAGAWA ACADEMY OF  SCIENCE AN ; FUJISHIMA AKIRA (JP);  HASHIMOTO KA) 16 octobre 1996</p> <p>----</p>	

**X** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

**X** Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une

autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, une exposition ou tous autres moyens

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention.

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10 mai 1999

21/05/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx..31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 99/00748

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9750 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 97-544511 XP002088214 & JP 09 262483 A (TOSHIBA LIGHTECH KK) , 7 octobre 1997 voir abrégé --- -----	4
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 96-502934 XP002088215 & JP 08 259891 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 8 octobre 1996 voir abrégé -----	11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den Internationale No

PCT/FR 99/00748

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9700134 A	03-01-1997	JP 9310039 A	02-12-1997
EP 0737513 A	16-10-1996	CN 1139885 A WO 9613327 A	08-01-1997 09-05-1996